

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-009463

(43)Date of publication of application : 17.01.1986

(51)Int.Cl. C09D 3/80
C04B 41/64
C08F220/12
// C08L 33/04
(C08F220/12
C08F230:00)

(21)Application number : 59-129259

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.1984

(72)Inventor : IZUMIBAYASHI MASUJI
SAGARA MASANORI
KAWAMURA KIYOSHI

(54) COATING AGENT FOR INORGANIC BUILDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: A coating agent which will not cause a fire or air pollution, has excellent adhesiveness, water resistance, and weatherability, and contains a copolymer consisting mainly of an alkyl (meth)acrylate containing a specified organic silicon group, obtained by emulsion polymerization.

CONSTITUTION: The titled coating agent which contains as an essential component a water-base copolymer obtained by the emulsion polymerization in an aqueous medium of a monomer mixture comprising 0.1W40wt% organic silicon monomer (A) containing a polymerizable unsaturated group and a hydrolyzable group directly attached to a silicon atom in a molecule (e.g. vinyltrimethoxysilane), 50W99.9wt% alkyl (meth)acrylate of a 1W18C alkyl (B) [e.g. methyl (meth)acrylate], and 0W40wt% other polymerizable monomer (C) [e.g. (meth) acrylic acid] and, if necessary, a silane compound containing a hydrolyzable group directly attached to a silicon atom (e.g. aminomethyltriethoxysilane).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-9463

⑬ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和61年(1986)1月17日
C 09 D 3/80		6516-4J	
C 04 B 41/64		7412-4G	
C 08 F 220/12	1 0 2	8319-4J	
// C 08 L 33/04		7142-4J	
(C 08 F 220/12		8319-4J	
230:00)		8319-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 無機質建材用コーティング剤

⑯ 特 願 昭59-129259

⑰ 出 願 昭59(1984)6月25日

⑱ 発 明 者 泉 林 益 次 西宮市一ヶ谷町6番4号
⑲ 発 明 者 相 良 昌 則 高槻市津之江北町5番8号
⑳ 発 明 者 川 村 清 大阪府三島郡島本町若山台2丁目3番33-301
㉑ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社
㉒ 代 理 人 山 口 剛 男

明 細 書

1. 発明の名称

無機質建材用コーティング剤

2. 特許請求の範囲

分子中に重合性不飽和基と珪素原子に直結する加水分解性基とを有する有機珪素単量体(A) 0.1~40重量%、炭素数1~18個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B) 5.0~99.9重量%およびその他の重合性単量体(C) 0~40重量%(但し(A)、(B)および(C)成分の合計は10.0重量%である。)からなる単量体混合物を水性媒体中で乳化重合して得られる水性共重合体分散液(I)を必須成分とし、必要により、珪素原子に直結する加水分解性基を有するシラン化合物(II)を併用してなる無機質建材用コーティング剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は密着性、耐水性、白華防止性、耐候性に優れた無機質建材用コーティング剤に関する。

る。更に詳しくは、本発明はセメント、モルタルやコンクリートで仕上げられた床、壁又は天井、あるいは石膏ボード、石綿スレート、アスベストボード、プレキャストコンクリート、軽量気泡コンクリート、繊維補強コンクリート、厚型スレート、石綿セメント珪酸カルシウム板、ガラス、タイル、レンガ、焼成瓦等の無機質建材に塗布することにより、基材保護、美観付与、防水性や防塵性付与などの効果を有し、基材に対する密着性、耐水性、白華防止性、耐候性に優れているために前記効果を充分に発揮し且つ長期間その効果を持続することができる無機質建材用コーティング剤に関する。

従来の技術および本発明が解決しようとする問題点

従来、無機質建材用コーティング剤としては、塩化ビニル樹脂、塩化ゴム、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの溶剤型樹脂あるいはスチレンブタジエンゴムラテックス、ポリ酢酸ビニルエマルション、エチレン-酢酸ビ共

重合体エマルジョン、アクリル樹脂エマルジョンなどの水系分散型樹脂が使用されてきた。溶剤型樹脂を使用したものは比較的耐水性が優れているが、耐候性、密着性の点では必ずしも充分でなく、更に有機溶剤を含んでいるため、本質的に火災、大気汚染などの危険性を有している。水系分散型樹脂を使用したものは有機溶剤に起因する問題のない点で好ましいが、耐水性、白華防止性、密着性に劣るため使用の機会が制限されているのが現状である。

本発明の目的は、従来の溶剤型樹脂および水系分散型樹脂を使用した無機質建材用コーティング剤が有していた前記欠点を解消し、火災や大気汚染の心配のない水系分散型であつて且つ密着性、耐水性、白華防止性、耐候性に優れたコーティング剤を開発することにある。

問題点を解決するための手段および作用

本発明者らは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする乳化重合によつて得られる共重合体であつて、且つ該共重合体中に特

定 造の有機珪素基を有するものを無機質建材用コーティング剤に応用したとき、優れた性能を示すことを見出し、本発明に到達したものである。すなわち本発明は、分子中に重合性不飽和基と珪素原子に直結する加水分解性基とを有する有機珪素単量体(A) 0.1～40重量%、炭素数1～18個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B) 50～99.9重量%およびその他の重合性単量体(C) 0～40重量%(但し(A)、(B)および(C)成分の合計は100重量%である。)からなる単量体混合物を水性媒体中で乳化重合して得られる水性共重合体分散液(II)を必須成分とし、必要により、珪素原子に直結する加水分解性基を有するシラン化合物(III)を併用してなる無機質建材用コーティング剤を提供するものである。

本発明に於いて使用する有機珪素単量体(A)は分子中に少なくとも1個の重合性不飽和基と少なくとも1個の珪素原子に直結する加水分解性基とを有する化合物であり、乳化重合の過程又

はそれ以後の過程に於いて、珪素原子に直結する加水分解性基の一部または全部が加水分解を受けてシラノール基を発生し、これが無機質基材に対して強い親和性を有するため、優れた密着性を発揮するものである。有機珪素単量体(A)としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、N-B-(N-ビニルベンジルアミノ)エチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、2-

ステリルエチルトリメトキシシラン、3-(N-ステリルメチル-2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシエチルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロルシランなどを挙げることができ、これらの群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明においては、有機珪素単量体(A)を単量体混合物中0.1～40重量%の割合、より好ましくは0.1～20重量%の割合で使用する。有機珪素単量体(A)が0.1重量%未満では、無機質基材に対する密着性が劣り、耐水性、白華防止性も不十分なものしか得られず、また、40重量%を越えて用いても、本発明の範囲内の場合に比べて上記性能が向上せず、逆に乳化重合の不安定化、価格の上昇などの欠点が現われるので好ましくない。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)は、炭素数1～18個のアルキル基を有するアクリ

ル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルの中の1種又は2種以上が用いられ、本発明で他の成分とともに用いられることによりコーティング剤の熱または光による着色の防止や長期に亘る耐候性、耐水性を向上させる効果を有している。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)は、炭素数1~18個の直鎖状もしくは分枝状脂肪族アルキルアルコール又は脂環式アルキルアルコールとアクリル酸もしくはメタクリル酸とのエステル化合物であり、例えば、アクリル酸もしくはメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアシルあるいはシクロヘキシルエステルなどを挙げることができ、これらの群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。本発明において(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)は、単量体混合物中50~99.9重量%の割合で使用される。(メタ)アクリル酸アルキ

ルエステル(B)の割合が50重量%未満の場合はコーティング剤の耐変色性、耐候性、耐水性が不良となる。

本発明においては、必要に応じて単量体混合物中40重量%以下の割合で重合性単量体(C)を使用してもよい。重合性単量体(C)としては例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはマレイン酸もしくはフマル酸のモノエステル化物、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリド、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリプロピレングリコールとのモノもしくはジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とポリエチレングリコールとのモノもしくはジエステル、アクリル酸もし

くはメタクリル酸とエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコールなどの2価アルコールとのジエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸とトリメチロールプロパンとのトリエステル、ステレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、ジシクロペンタジエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、(メタ)アクリルアミド、メチロール化(メタ)アクリルアミド、炭素数1~4個のアルコキシメチロール化(メタ)アクリルアミドなどを挙げる事ができ、これらの群から選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。重合性単量体(C)の割合を40重量%を超えて多量とすると、該単量体(C)の種類によつてはコーティング剤の耐候性、耐水性、白華防止性が不良となることがある。

本発明では、有機珪素単量体(A)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(B)および必要に応じて重合性単量体(C)を水性媒体中で乳化重合する。無機質建材用コーティング剤としては必ずしも水性媒体を用いる必要はないが、火災防止、作業環境の改善等の見地からは、有機溶剤性媒体より水性媒体を用いる方が好ましい。従つて、本発明で水性共重合体分散液を得る方法としては、有機溶剤の存在下又は不存在下で重合反応を行つて重合体を得た後これを水中に分散させる方法もあるが、前記の如く火災防止や作業環境の改善の見地、製造工程の簡略化、所要時間の短縮および水性共重合体分散液の安定性の点から水性媒体中での乳化重合によるのが最適の方法である。

乳化重合は、公知の重合開始剤、乳化剤、その他必要であれば各種の添加剤を使用して、公知の方法に従つて行うことができる。得られた水性共重合体分散液(D)は、これ単独で用いても無機質建材用コーティング剤として充分優れた

性能を発揮し得るものであるが、シラン化合物(Ⅲ)を併用することによつて基材に対する密着性、耐水性、白華防止性を更に向上させることができる。シラン化合物(Ⅲ)は、更に別の効果をも有する。すなわち、本発明のコーティング剤として有効な前記水性共重合体分散液(Ⅰ)を調製後長期間、例えば一年以上貯蔵した後、コーティング剤として使用すると、調製直後に使用した場合にくらべて密着性、耐水性などが劣化している場合があり、このような場合、長期間貯蔵後の該分散液(Ⅰ)にシラン化合物(Ⅲ)を併用することにより調製直後の性能を回復させることができる。シラン化合物(Ⅲ)のこのような性能回復効果は、該分散液(Ⅰ)に対してのみ有効に発現されるのであつて、本発明の範囲外のものに対しては効果が非常に小さいか又は無い。

本発明において必要に応じて使用するシラン化合物(Ⅲ)としては、例えば、前記した有機珪素単量体(Ⅳ)として用いられる化合物の他、アミノメチルトリエトキシシラン、N- β -アミノエ

チルアミノメチルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルプロピル)エチレンジアミンなどの如きアミノアルキルアルコキシシラン； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランなどの如きエポキシアルキルアルコキシシラン； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどの如きメルカプトアルキルアルコキシシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどの如きテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、エチルトリメトキ

シシランなどの如きアルキルトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどの如きジアルキルジアルコキシシラン； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリクロロプロピルトリメトキシシランなどの如きハロゲン化アルキルアルコキシシラン；メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシランなどの如きアルキルアシロキシシラン；トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどの如きヒドロシラン化合物などを挙げることができ、これらの群より選ばれる1種又は2種以上の混合物を使用することができる。これらのシラン化合物(Ⅲ)の使用量については特に制限はないが、充分効果を発揮せしめ、しかも価格を適当な範囲に収めるため、水性共重合体分散液(Ⅰ)100重量部(不揮発分換算)に対して0.1~40重量部、好ましくは0.5~20重量部である。

水性共重合体分散液(Ⅰ)とシラン化合物(Ⅲ)とを併用するには、該分散液(Ⅰ)とシラン化合物(Ⅲ)を

常温又は加温下に攪拌混合するだけでよい。

水性共重合体分散液(Ⅰ)あるいは該分散液(Ⅰ)にシラン化合物(Ⅲ)を併用した組成物はそのままでも無機質建材用コーティング剤として充分優れたものであるが、粒子径5~100 μ mのケイ酸縮合体の水分散物である水性コロイダルシリカ(例えば日産化学社製「スノーテックスO」、「スノーテックスC」等)を添加することによつて密着性や耐水性を更に向上させ得る場合がある。又、当業界において公知の撥水剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、粘度調節剤、PH調節剤、架橋剤などを加えてもよい。

発明の効果

本発明の無機質建材用コーティング剤は、有機珪素単量体(Ⅳ)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(Ⅴ)および重合性単量体(Ⅵ)から導かれた水性共重合体分散液(Ⅰ)を必須成分とし、必要によりシラン化合物(Ⅲ)を併用しているために、各種無機質建材に対する密着性に優れ、且つ耐水性が良いため水に濡れてもふくれや剥離を生じ

ることがなく、また、セメント系建材に於いて問題になる白華の発生を防止することができるのでいつまでも美しい外観を保持することができる、さらに耐候性に優れているので外装用建材のコーティング剤として使用しても黄変や物性の劣化が少ない等の利点を有しており、例えばコンクリート床の防塵処理、モルタル壁の防水処理、各種建築用ボードの基材保護および美粧用に極めて有効に利用できるものである。

以下実施例によつて本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれら実施例のみに限定されるものではない。なお例中特にことわりのない限りは重量部を、部は重量部をそれぞれ示すものとする。

実施例 1

滴下ロータ、攪拌機、不活性ガス導入管、温度計及び逆流冷却器を備えたフラスコに水 152.6 部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム 1.2 部および重合触媒として過硫酸カリウム 0.5 部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き

込みながら 7.5℃ に加熱し、攪拌して均一な水溶液とし、次いでそこへ滴下ロータより予め調製しておいた γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3 部、メタクリル酸メチル 4.1 部及びアクリル酸エチル 5.6 部から成る単量体混合物を 2 時間かけて滴下した。その後、温度を 7.5℃ に保持し、さらに 1 時間攪拌して乳化重合させた後室温まで冷却し、不揮発分 40.0% の水性共重合体分散液 (1) を得た。これを本発明のコーティング剤 (1) とする。

実施例 2

単量体混合物組成をビニルトリメトキシシラン 1.2 部、メタクリル酸メチル 5.5 部、アクリル酸ブチル 3.2 部及びアクリル酸 1 部とする他は、実施例 1 と同様に乳化重合を行い、室温まで冷却したのち濃度 2.8% のアンモニア水を加えて pH を 6.5 に調整し、不揮発分 39.8% の水性共重合体分散液を得た。これを本発明のコーティング剤 (2) とする。

実施例 3

実施例 1 で得た水性共重合体分散液 (1) 100 部に β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 5 部を加え、よく攪拌して組成物を得た。これを本発明のコーティング剤 (3) とする。

実施例 4

実施例 1 で得た水性共重合体分散液 (1) 100 部に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2 部を加え、よく攪拌して組成物を得た。これを本発明のコーティング剤 (4) とする。

実施例 5

実施例 1 で得た水性共重合体分散液 (1) 100 部にテトラエトキシシラン 0.8 部及びスノーテックス C ^(日本化学工業株式会社製) 16 部を加え、よく攪拌して組成物を得た。これを本発明のコーティング剤 (5) とする。

比較例 1

単量体混合物組成をメタクリル酸メチル 4.4 部およびアクリル酸エチル 5.6 部と本発明の範囲外とする他は、実施例 1 と同様の操作をくり

返して比較用の水性共重合体分散液 (1) を得た。これを比較コーティング剤 (1) とする。

比較例 2

単量体混合物組成を γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 3 部、アクリル酸エチル 4.2 部およびスチレン 5.5 部と本発明の範囲外とする他は、実施例 1 と同様の操作をくり返して比較用の水性共重合体分散液を得た。これを比較コーティング剤 (2) とする。

比較例 3

比較例 1 で得た比較用の水性共重合体分散液 (1) 100 部に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2 部を加え、よく攪拌して組成物を得た。これを比較コーティング剤 (3) とする。

実施例 6

実施例 1～5 及び比較例 1～3 で得られた各コーティング剤を、それらの調製直後に、厚さ 3 mm のスレート板上に 200 g/m² の塗布量となるようにローラー刷毛で塗布し、次いで 80℃ で 15 分間加熱乾燥して、コーティングの施さ

れたスレート板を作成した。得られたスレート板を試験片として下記の性能試験を行い、各コーティング剤の性能を評価した。評価結果を第1表に示す。

1. 密着性：試験片のコーティング面上にカッターナイフで2mm間隔200×200mmのゴバン目を刻み、セロハンテープを圧着した後引剥し、塗膜の剥離の程度を10点法で評価した。

10点(良) → 1点(劣)

2. 耐水性：試験片を水道水に室温で24時間浸漬し、ブリストアの発生程度により◎～×の評価をした。

3. 耐白華性：ホーローバントにコーティング面を上にして試験片を並べ、コーティング面が冠水しない量の水を入れる。この状態を保って5℃で16時間 → 30℃で8時間のサイクルを20サイクルくり返し、試験片に発生する白華の程度により◎～×の評価をした。

4. 耐食性：試験片をサンシャイン型ウエザオメーターに1000時間曝露し、ブリストア、白華、クラックの発生の程度および黄変の程度を総合的に判定し◎～×の評価をした。

第 1 表

	密着性	耐水性	耐白華性	耐食性
コーティング剤(1)	10	○	○～◎	○
" (2)	10	○～◎	○～◎	◎
" (3)	10	◎	◎	◎
" (4)	10	◎	○～◎	◎
" (5)	10	◎	◎	◎
比較コーティング剤(1)	5	×	×	×
" (2)	9	△	△	×
" (3)	7	△	×～△	×

実施例 7

実施例 1, 4 及び比較例 1, 3 で得られた各コーティング剤を室温で1年間貯蔵したのち、実

施例 6 と同様の性能試験を行つた。また、1年間貯蔵したのちの各コーティング剤 100 部にシラン化合物(II)としてア-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 部を加え、よく攪拌して、次に示す各コーティング剤を得た。

コーティング剤(1) $\xrightarrow{\text{シラン化合物(II)添加}}$ コーティング剤(18)

" (4) $\xrightarrow{\text{シラン化合物(II)添加}}$ " (48)

比較コーティング剤(1) $\xrightarrow{\text{シラン化合物(II)添加}}$ 比較コーティング剤(18)

" (3) $\xrightarrow{\text{シラン化合物(II)添加}}$ " (38)

得られたコーティング剤(18)、(48)及び比較コーティング剤(18)、(38)についても、それらの調製直後に、実施例 6 と同様の性能試験を行つた。評価結果を第 2 表に示す。

第 2 表

性能試験項目	コーティング剤(1)	" (4)	比較コーティング剤(1)	" (3)	コーティング剤(18)調製直後	" (48)	比較コーティング剤(18)	" (38)
密着性	7	8	5	6	10	10	5	7
耐水性	△	○	×	△	○	◎	×	△
耐食性	△	○	×	△	○	◎	×	△
1年間貯蔵後	(1)	(4)	(1)	(3)	(18)	(48)	(18)	(38)